

特許協力条約に基づく国際出願

願書

出願人は、二の国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

国際出願番号	受取人欄
国際出願日	PCT
(受付印)	13.9.99 受領印
出願人又は代理人の書類記号 (希望する場合、最大12字) AB112(F9977)	

名簿 I 横欄 送達時の名称:

電気二重層キャパシタ

名簿 II 横欄 上記個人

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

旭硝子株式会社

Asahi Glass Company Ltd.

〒100-0005 日本国東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

1-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, TOKYO 100-0005 JAPAN

この欄に記載した者は、
発明者である。

電話番号:

ファクシミリ番号:

加入電信番号:

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:
 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

名簿 III 横欄 その他以上の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

平塚 和也

HIRATSUKA Kazuya

〒221-0863 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社内

c/o Asahi Glass Company Ltd., 1150,

Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, KANAGAWA

221-0863 JAPAN

この欄に記載した者は
次に該当する:

出願人のみである。

出願人及び発明者である。

発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 Japan

住所(国名): 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の
指定国についての出願人である:
 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

その他の出願人又は発明者が縦葉に記載されている。

名簿 IV 横欄 代理人人又は共通の代理人、通称又はあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

代理人

共通の代表者

氏名(名称)及びあて名:(姓・名の順に記載;法人は公式の完全な名称を記載;あて名は郵便番号及び国名も記載)

電話番号:

(03)3256-1397

8288 弁理士 小川 利春 OGAWA Toshiharu

7277 弁理士 山本 量三 YAMAMOTO Ryozo

〒101-0042 日本国東京都千代田区神田東松下町 38 番地 鳥本鋼業ビル

Torimoto Kogyo Bldg., 38, Kanda-Higashimatsushitacho,
Chiyoda-ku, TOKYO 101-0042 JAPAN

ファクシミリ番号:

(03)3256-1398

加入電信番号:

通知のためのあて名:代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す。

第III 権利の継承 その1 他の出願人又は発明者

この複葉を使用しないときは、この用紙を複葉に含めないこと。

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

数原 学

SUHARA Manabu

〒245-0004 日本国神奈川県横浜市泉区領家 3-22-11

3-22-11, Ryoke, Izumi-ku, Yokohama-shi, KANAGAWA

245-0004 JAPAN

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）： 日本国 Japan

住所（国名）： 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

河里 健

KAWASATO Takeshi

〒221-0863 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社内

c/o Asahi Glass Company Ltd., 1150,

Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, KANAGAWA

221-0863 JAPAN

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）： 日本国 Japan

住所（国名）： 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

富田 成明

TOMITA Naruaki

〒221-0863 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社内

c/o Asahi Glass Company Ltd., 1150,

Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, KANAGAWA

221-0863 JAPAN

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）： 日本国 Japan

住所（国名）： 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

吉田 直樹

YOSHIDA Naoki

〒221-0863 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社内

c/o Asahi Glass Company Ltd., 1150,

Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, KANAGAWA

221-0863 JAPAN

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここに印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）： 日本国 Japan

住所（国名）： 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

 その他の出願人又は発明者が他の複葉に記載されている。

第III 相關の統計 その1 申出人又は発明者

この様式を使用しないときは、この用紙を複数に含めないこと。

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

樋口 義明

HIGUCHI Yoshiaki

〒221-0863 日本国神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地

旭硝子株式会社内

c/o Asahi Glass Company Ltd., 1150,
Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, KANAGAWA
221-0863 JAPANこの欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）： 日本国 Japan

住所（国名）： 日本国 Japan

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

氏名（名称）及びあて名：（姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載）

この欄に記載した者は、
次に該当する： 出願人のみである。 出願人及び発明者である。 発明者のみである。
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍（国名）：

住所（国名）：

この欄に記載した者は、次の

 すべての指定国 米国を除くすべての指定国 米国のみ 追記欄に記載した指定国

指定国についての出願人である：

 その他の出願人又は発明者が他の様式に記載されている。

第IV 附則 國の指定

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う(該当する□に印を付すこと: 少なくとも1つの□に印を付すこと)。

△ 国内牛飼育

- A P アルゼンチン : G H ガーナ Ghana, G M ガンビア Gambia, K E ケニア Kenya, L S レソト Lesotho, M W マラウイ Malawi, S D スーダン Sudan, S L シエラ・レオーネ Sierra Leone, S Z スワジランド Swaziland, U C ウガンダ Uganda, Z W ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラブレクトコルと特許協力条約の締約国である他の国
- E A ユーラシア半島 : A M アルメニア Armenia, A Z アゼルバイジャン Azerbaijan, B Y ベラルーシ Belarus, K G キルギス Kyrgyzstan, K Z カザフスタン Kazakhstan, M D モルドヴァ Republic of Moldova, R U ロシア Russian Federation, T J タジキスタン Tajikistan, T M トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- E P ヨーロッパ半島 : A T オーストリア Austria, B E ベルギー Belgium, C H and L I スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, C Y キプロス Cyprus, D E ドイツ Germany, D K デンマーク Denmark, E S スペイン Spain, F I フィンランド Finland, F R フランス France, G B 英国 United Kingdom, G R ギリシャ Greece, I E アイルランド Ireland, I T イタリア Italy, L U ルクセンブルグ Luxembourg, M C モナコ Monaco, N L オランダ Netherlands, P T ポルトガル Portugal, S E スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国である他の国
- O A O A P I 半島 : B F ブルキナ・ファソ Burkina Faso, B J ベナン Benin, C F 中央アフリカ Central African Republic, C G コンゴ Congo, C I コートジボアール Côte d'Ivoire, C M カメルーン Cameroon, G A ガボン Gabon, G N ギニア Guinea, G W ギニア・ビサオ Guinea-Bissau, M L マリ Mali, M R モーリタニア Mauritania, N E ニジェール Niger, S N セネガル Senegal, T D チャード Chad, T G トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機関のメンバー国と特許協力条約の締約国である他の国(他の種類の保護又は收容を求める場合は点線上に記載する)

国内牛飼育(他の種類の保護又は收容を求める場合は点線上に記載する)

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> A E アラブ首長国連邦 United Arab Emirates | <input type="checkbox"/> L R リベリア Liberia |
| <input type="checkbox"/> A L アルバニア Albania | <input type="checkbox"/> L S レソト Lesotho |
| <input type="checkbox"/> A M アルメニア Armenia | <input type="checkbox"/> L T リトアニア Lithuania |
| <input type="checkbox"/> A T オーストリア Austria | <input type="checkbox"/> L U ルクセンブルグ Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> A U オーストラリア Australia | <input type="checkbox"/> L V ラトヴィア Latvia |
| <input type="checkbox"/> A Z アゼルバイジャン Azerbaijan | <input type="checkbox"/> M D モルドヴァ Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> B A ボスニア・ヘルツェゴビナ Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> M G マダガスカル Madagascar |
| <input type="checkbox"/> B B バルバドス Barbados | <input type="checkbox"/> M K マケドニア旧ユーゴースラヴィア共和国 The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> B G ブルガリア Bulgaria | <input type="checkbox"/> M N モンゴル Mongolia |
| <input type="checkbox"/> B R ブラジル Brazil | <input type="checkbox"/> M W マラウイ Malawi |
| <input type="checkbox"/> B Y ベラルーシ Belarus | <input type="checkbox"/> M X メキシコ Mexico |
| <input type="checkbox"/> C A カナダ Canada | <input type="checkbox"/> N O ノルウェー Norway |
| <input type="checkbox"/> C H and L I スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> N Z ニュージーランド New Zealand |
| <input type="checkbox"/> C N 中国 China | <input type="checkbox"/> P L ポーランド Poland |
| <input type="checkbox"/> C U キューバ Cuba | <input type="checkbox"/> P T ポルトガル Portugal |
| <input type="checkbox"/> C Z チェコ Czech Republic | <input type="checkbox"/> R O ルーマニア Romania |
| <input type="checkbox"/> D E ドイツ Germany | <input type="checkbox"/> R U ロシア Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> D K デンマーク Denmark | <input type="checkbox"/> S D スーダン Sudan |
| <input type="checkbox"/> E E エストニア Estonia | <input type="checkbox"/> S E スウェーデン Sweden |
| <input type="checkbox"/> E S スペイン Spain | <input type="checkbox"/> S G シンガポール Singapore |
| <input type="checkbox"/> F I フィンランド Finland | <input type="checkbox"/> S I スロヴェニア Slovenia |
| <input type="checkbox"/> G B 英国 United Kingdom | <input type="checkbox"/> S K スロ伐キア Slovakia |
| <input type="checkbox"/> G D グレナダ Grenada | <input type="checkbox"/> S L シエラ・レオーネ Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> G E グルジア Georgia | <input type="checkbox"/> T J タジキスタン Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> G F ガーナ Ghana | <input type="checkbox"/> T M トルクメニスタン Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> G M ガンビア Gambia | <input type="checkbox"/> T R トルコ Turkey |
| <input type="checkbox"/> H R クロアチア Croatia | <input type="checkbox"/> T T トリニダッド・トバゴ Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> I U ハンガリー Hungary | <input type="checkbox"/> U A ウクライナ Ukraine |
| <input type="checkbox"/> I D インドネシア Indonesia | <input type="checkbox"/> U G ウガンダ Uganda |
| <input type="checkbox"/> I L イスラエル Israel | <input checked="" type="checkbox"/> U S 米国 United States of America |
| <input type="checkbox"/> I N インド India | <input type="checkbox"/> U Z ウズベキスタン Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> I S アイスランド Iceland | <input type="checkbox"/> V N ヴィエトナム Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> J P 日本 Japan | <input type="checkbox"/> Y U ユーゴースラヴィア Yugoslavia |
| <input type="checkbox"/> K E ケニア Kenya | <input type="checkbox"/> Z A 南アフリカ共和国 South Africa |
| <input type="checkbox"/> K G キルギス Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> Z W ジンバブエ Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> K P 北朝鮮 Democratic People's Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> K R 韓国 Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> K Z カザフスタン Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> L C セント・ルシア Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> L K スリ・ランカ Sri Lanka | |

下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締約国となった国を指定するためのものである

- | | |
|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | |

指定の確認の宣言: 出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、この宣言から既に旨の表示を追記欄にした場合は、指定から除外される。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、及びに優先日から 1 月が経過する前にその確認がなされない場合は、この期間の終了時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを在庫する。(指定の確認は、指定を確定する通知の提出と併せて手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から 1 月以内に受理官庁へ提出しなければならない。)

第Ⅵ付箋 他の優先権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている				
先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(1)				
(2)				
(3)				

上記()の番号の先の出願（ただし、本国際出願が提出される受理官庁に対して提出されたものに限る）のうち、次の()の番号のものについては、出願書類の認証謄本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。
*先の出願が、ARIPOの特許出願である場合には、その先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国の少なくとも1ヶ国を追記欄に表示しなければならない（規則4.10(b)(ii)）。追記欄を参照。

第Ⅶ付箋 国際調査機関登録機関	
国際調査機関登録機関 (ISA) の選択 I S A / J P	当該の調査結果の利用告白文；当該調査の権限（先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合） 出願日 (日、月、年) 出願番号 国名（又は広域官庁）

第Ⅷ付箋 用語合付箋：提出書類の言語		
この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。	この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。	
顧書 5枚	1. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙	5. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第VI欄の()の番号を記載する）
明細書（配列表を除く） 10枚	2. <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面	6. <input type="checkbox"/> 国際出願の翻訳文（翻訳に使用した言語名を記載する）
請求の範囲 2枚	3. <input type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面	7. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面
要約書 1枚	4. <input type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状	8. <input type="checkbox"/> スクレオチド又はアミノ酸配列表（フレキシブルディスク）
図面 0枚	5. <input type="checkbox"/> 包括委任状の写し	9. <input type="checkbox"/> その他（書類名を詳細に記載する）
明細書の配列表 0枚	6. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の説明書	
合計 18枚		

要約書とともに提示する図面：	本国際出願の使用言語名：日本語
----------------	-----------------

第IX付箋 提出書類の自己名押印欄	
各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。	

弁理士 小川 利春

弁理士 山本 量三

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日	受理官庁：日本語		2. 図面
3. 国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であって その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）			<input type="checkbox"/> 受理された
4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日			<input type="checkbox"/> 不足図面がある
5. 出願人により特定された 国際調査機関 I S A / J P	6. <input type="checkbox"/> 調査手数料未払いにつき、国際調査機間に 調査用写しを送付していない		

記録原本の受理の日	
様式PCT/RO/101 (最終用紙) (1998年7月 : 再版1999年7月)	

明細書

電気二重層キャパシタ

技術分野

本発明は、高出力、高エネルギー密度で、電圧保持性に優れる非水系電気二重層

5 キャパシタに関する。

背景技術

従来、電気二重層キャパシタの正極と負極との間に配置されるセパレータとしてはポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、クラフト紙、レーヨン纖維とサイザル麻纖維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス纖維

10 シート等が知られている（特開平9-45586、特開平1-304719等）

。セパレータの役割は、正極と負極の間を電気的に絶縁する一方、充放電に伴つて起きる電解液中のイオンの移動を円滑化することにある。

近年、大電流充放電用の電気二重層キャパシタが注目されている。ところが、
15 ポリエチレン等の有機纖維系のセパレータでは電解液の吸液性と保液性が低いため、イオン伝導度が低くて電気二重層キャパシタの内部抵抗が大きい。そのため、電気二重層キャパシタの大きな特性の一つである瞬時の大電流放電を行うと、電圧降下が大きく実用的でなかった。

また、従来の紙からなるセパレータは耐熱性、引張強度に優れているので、太
20 陽電池とのハイブリッド電源のように大電流放電をしない電源用途に使用される電気二重層キャパシタ用としては有効な場合もある。しかし、大電流充放電用の電解液が非水系である電気二重層キャパシタに従来の紙のセパレータを用いた場合は、イオン透過性が不充分である。

大電流充放電用の電気二重層キャパシタでは、低抵抗化と単位体積あたりの容量（以下、容量密度という）の増大が望まれているため、セパレータを極力薄くする必要がある。同時に、電解液の吸液性と保液性の点から、セパレータは空隙率が高い必要がある。しかし、空隙率が高い紙からなるセパレータを薄くすると、正極と負極との間の絶縁性が不充分となってミクロ的にショートし、自己放電しやすくなったり、キャパシタの製造歩留まりが低下するおそれがある。

さらに、例えば複数の電極をセパレータを介して積層したり2枚の電極をセパ
30 レータを介して巻回して電極とセパレータが密接して積み重ねられた素子に電解液を含浸させると、例えば100μm以下の厚さの紙からなるセパレータでは空

隙率を高めるにも限界があるため電解液の注液に時間がかかり、生産性に問題があつた。

そこで本発明は、耐熱性、イオン透過性に優れ、吸液性、保液性に優れるとともに、薄くても強度が高くかつ絶縁性に優れたセパレータを用いることにより、
5 低抵抗かつ高容量密度の電気二重層キャパシタを生産性よく提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ開口率 $30 \sim 85\%$ かつ目開き $50 \sim 350$ メッシュのネット状のスペーサと、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。
10

また、本発明は、炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、平均粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒子から形成される厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 85\%$ のスペーサ層と、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。
15

20 発明を実施するための最良の形態

本発明におけるシートの厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。厚さが $10 \mu\text{m}$ 未満では強度が弱く、取扱いが難しい。厚さが $100 \mu\text{m}$ を超えると、スペーサと重ねてセパレータを構成したとき、電気二重層キャパシタ素子中のセパレータが占める体積の割合が高くなり、電気二重層キャパシタの容量密度を充分に高くできない。好ましくはシートの厚さは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ である。
25

本発明におけるシートの空隙率は $50 \sim 90\%$ である。 50% 未満であると、電解液の吸液性、保液性が不充分であり、イオン透過性が不充分である。 90% を超えると、シートの強度が弱く、取扱いが難しい。特には $60 \sim 80\%$ が好ましい。また、本発明におけるシートは、実質的に開口していないことが好ましい。シートがピンホールを有しているとミクロ的なショートが起こることがあるので、ピンホールはできるだけ有していないことが好ましい。
30

本発明におけるシートは、ポリプロピレン製、ポリエチレン製又はポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレンサルファイド製、ポリイミド製等の不織布又はポーラスフィルム、又はセルロース紙等からなることが好ましい。特にセルロース紙は、厚さが薄くかつ空隙率が高くても強度の高いシートが得られるので好ましい。

セルロース紙を使用する場合、その密度は $0.30 \sim 0.55 \text{ g/cm}^3$ であると、電解液の吸液性、保液性に優れるので好ましい。特には $0.35 \sim 0.50 \text{ g/cm}^3$ の範囲が好ましい。

電解液の吸液性、保液性が充分な空隙率 $50 \sim 90\%$ の高空隙率シートは、厚さが例えば $100 \mu\text{m}$ 以下であると電気二重層キャパシタの容量密度は高くできるがピンホールを有しやすい。したがって電気二重層キャパシタのセパレータとして上記シート1枚を使用すると、そのピンホールによりショートすることがあり、自己放電が起こりやすくなる。

一方本発明では、セパレータが上記シートとスペーサとを重ねて構成されるため上記シートとスペーサの両方に電解液が保持されるので、上記シート1枚のみでセパレータを構成するよりも高密度のシートを使用しても充分に保液できる。密度が高ければシートがピンホールを有する確率は低くなる。また、上記シートはピンホールを有していたとしても、スペーサの存在によりセパレータを介して相対する電極間の距離を離せるので、自己放電がほとんど起こらなくなり電気二重層キャパシタの製造歩留を高められる。

さらに、本発明におけるスペーサは、開口率が高くかつシートに比べ目開きが大きいネット状のスペーサ又は空隙率の高い粒子の層からなるので、高容量の電気二重層キャパシタを製造するために、例えば複数の電極をセパレータを介して積層したり2枚の電極をセパレータを介して巻回して、電極とセパレータが密接して積み重ねられた素子に電解液を含浸させる場合、電解液の注液を短時間で行うことができ、電気二重層キャパシタの生産性を高められる。すなわち、同じ厚さのセパレータの場合、上記シート1枚で構成されるより上記シートとスペーサとからなるセパレータの方が自己放電しにくく、かつ吸液性、保液性に優れていて高容量電気二重層キャパシタの生産性を高められる。なお、ここで開口率とは、貫通している空隙の割合を示す。

上記シートは、1枚を使用してもよいが、複数枚の上記シートをスペーサと重

ねてセパレータを構成してもよい。また、上記シートを2枚のスペーサの間に挟んでセパレータを構成してもよい。この場合、セパレータの厚さは厚くなり、電気二重層キャパシタの容量密度の点では不利になるが、電解液の保持性は高まり、また上記シートやスペーサが薄くても充分に絶縁できる。また、上記シートと
5 スペーサは、接着剤等による接着、加熱又は超音波溶接等により接合して使用してもよい。

本発明において、上記シートとしてセルロース紙を使用する場合は、レーヨン纖維からなる抄紙、セルロースとガラス纖維又は天然纖維との混抄紙等がいずれも使用できる。特に再生セルロース纖維を叩解してなる纖維を50重量%以上含
10 んで抄造されてなる紙であることが好ましい。ここで原料となる再生セルロース纖維は、高重合度の再生セルロース纖維や溶剤紡糸レーヨン等の、通常の抄紙工程に設置された叩解機で叩解可能な再生セルロース纖維である。

叩解可能な再生セルロース纖維は、叩解処理することにより均一にフィブリル化され、かつ柔軟性が増加する。したがって、この纖維を50重量%以上含んで
15 抄造された紙は引張強度に優れている。また、叩解処理されてフィブリル化された纖維はきわめて緻密でありかつフィブリルの断面はほぼ真円状であるので、この纖維を50重量%以上含んで抄造された紙をセパレータに使用すると、イオン透過性に優れ低抵抗となる。再生セルロース纖維を叩解してなる纖維は65重量%以上であるとより好ましく、80重量%以上であるとさらに好ましい。叩解の
20 程度は、JIS-P8121に規定されるカナダ標準ろ水度（以下、CSF値という）が0～600m^lとなるまで叩解することが好ましい。

叩解された再生セルロース纖維に配合する他の材料は特に限定されず、マニラ麻、サイザル麻、クラフトパルプ等の纖維がいずれも使用できる。また、これらの材料は、再生セルロース纖維の叩解の程度に応じて叩解することが好ましい。
25

本発明におけるネット状のスペーサは、厚さが10～100μmかつ開口率が30～90%かつ目開きが50～350メッシュである。イオン導電性を阻害せずセパレータの電解液の吸液性を高めるためには開口率が高いことが好ましく、電極間を充分に絶縁するには開口率が低く目開きが小さいことが好ましいため、上記範囲が選択される。ネット状のスペーサは、開口率は40～70%であると
30 さらに好ましく、目開きは120～300メッシュであるとさらに好ましい。ただしここで目開きは、1インチあたりの網目の個数を指すものとする。

また、ネット状のスペーサの厚さは、 $100\mu m$ を超えると電気二重層キャパシタの容量密度が小さくなり、 $10\mu m$ 未満であると電極間の距離が不充分となってミクロ的なショートが起こったり、ネット状のスペーサの強度が弱くなつて電気二重層キャパシタの製造時の取り扱いが困難となる。特には $20 \sim 50\mu m$

5 が好ましい。

本発明におけるネット状のスペーサは、繊維から構成されるネットであることが好ましいが、例えば、ネットではなくパンチングされたフィルムを使用することもできる。この場合、パンチングにより生じた孔の1インチあたりの数が本発明でいう目開きに相当する。

10 ネットを構成する繊維としては、引っ張り強度が強く、かつ電解液に対する安定性が高いものであれば特に限定されない。非水系電解液を用いる電気二重層キャパシタにおいては、キャパシタ素子内の水分を充分に除去するために高温で乾燥処理することが好ましいので、ネットは耐熱性の高い材質からなることが好ましい。上記の加熱乾燥による水分除去を効率的に行うには $150^{\circ}C$ 以上、特には $200^{\circ}C$ 以上の耐熱温度を有する材質が好ましい。このような耐熱繊維としては、ポリエステル、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素ポリオレフィン、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられる。

また、ネットを構成する繊維は、モノフィラメントであってもマルチフィラメントであってもよいが、セパレータの厚さを薄くするにはモノフィラメントが好ましい。ネットは、通常、繊維を平織りして構成されるが、スペーサの厚さを薄くするには繊維の繊維径は細いほど好ましく、スペーサの強度とのかねあいから $10 \sim 80\mu m$ が好ましい。

また、本発明ではスペーサとしてネット状のスペーザのかわりに、平均粒径 $0.1 \sim 20\mu m$ の粒子から形成される厚さ $10 \sim 80\mu m$ かつ空隙率 $50 \sim 85\%$ のスペーサ層を用いることもできる。この場合、スペーサは前記粒子を成形したシート状のスペーサであってもよいが、粒子を溶媒に分散させた後前記シートに塗工し乾燥して形成される塗工膜からなつてもよい。

上記粒子としては、電解液に対する安定性が高いものであれば特に限定されないが、ネット状のスペーサ同様耐熱性を有していることが好ましく、例えばシリカ、アルミナ等の無機粒子、ポリテトラフルオロエチレン等の有機粒子等が挙げられる。

本発明の電気二重層キャパシタは非水系電解液を有するので、漏れ電流を低減し、高耐電圧を確保するには、電気二重層キャパシタ素子中の水分をできるだけ除去することが必要である。セパレータ中の水分は1重量%以下であることが好ましいが、例えばセルロース紙の場合は、通常3～10重量%の水分を含有して

5 いる。

水分を効率よく除去するためには、セパレータを正極と負極の間に配置させる前にあらかじめ90℃以上で加熱することが好ましい。特に大容量の電気二重層キャパシタとするために、一対の長尺状の電極をセパレータを介して巻回してなる素子に電解液を含浸させて有底円筒型容器に収容してなる円筒型、又は正極と負極とをセパレータを介して複数交互に積層してなる素子に電解液を含浸させて角型容器に収容してなる角型等の構造とする場合は、電極とセパレータにより素子を形成した後では水分除去に時間がかかりやすい。

熱処理温度が90℃未満であると、セパレータ中の水分の除去が不充分となり、漏れ電流の低減等の効果が少なくなる。あまり高くなると、セパレータを構成するシート又はスペーサが熱分解するので、それらの耐熱温度を考慮して熱処理温度は決定する。例えばシートとしてセルロース紙を使用する場合、熱処理温度が250℃を超えるとセルロース紙自体の熱分解が開始して強度が低下したり水分が発生する。熱処理時間は熱処理温度との関係により適宜選択されるが、通常3秒以上である。

熱処理の方法としては、加熱したヒータへの接触、赤外線照射、加熱空気等の方法が適宜選択される。また、加熱と同時に減圧処理を併用するとより効果的である。例えば本発明で使用されるシートやネット状のスペーサは通常巻回された状態で入手されるが、巻回された状態では加熱により短時間で効果的に脱水することは困難である。緊密に重ねない状態で加熱すると、効果的に脱水ができるので好ましい。

具体的には、例えばシートの巻回物とネット状のスペーサの巻回物とを広げながら乾燥雰囲気中で加熱し、順次シートとネット状のスペーサを重ねて巻き直して1つのセパレータ巻回物を作製したり、あらかじめシート巻回物とネット状のスペーサ巻回物からシートとネット状のスペーサを複数枚切断し、シートどうし、ネット状のスペーサどうしが緊密に重ならないように例えば耐熱性スペーサ網を介在させて加熱して脱水してもよい。

本発明の電気二重層キャパシタは、電極は正極、負極とも炭素材料を主成分とする炭素質電極であり、該電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積するか、電気化学的反応を含む擬似電気二重層に電荷を蓄積することを原理としている。電気二重層キャパシタの容量を大きくするためには炭素材料の比表面積は大きいことが好ましく、炭素質電極は比表面積 $100\sim2500\text{m}^2/\text{g}$ の炭素材料と有機バインダとからなることが好ましい。

炭素材料としては活性炭、カーボンブラック、ポリアセン、メソフェーズ層を有する炭素材料、黒鉛構造の発達した炭素材料等が使用できる。炭素質電極には必要に応じて導電性を高めるために導電材を添加してもよく、有機バインダを加えて金属集電体上に薄膜状に成形されて集電体と一体化された電極体を形成する。ここで使用する有機バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が好ましい。また、金属集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の箔、網等が使用できる。特にアルミニウムが軽量かつ低抵抗であるので好ましい。

電気二重層キャパシタに用いられる電解液には水系電解液と非水系電解液とがあるが、耐電圧は水系で約 0.8V 、非水系で約 2.5V である。電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、エネルギー密度の点からは非水系電解液を使用した方が約9倍大きくできるので好ましい。

本発明の電気二重層キャパシタの非水系電解液の溶質としては、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ (ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 $1\sim6$ のアルキル基)で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 AsF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 ClO_4^- 等のアニオンとからなる塩のいずれか1種又は2種以上を混合したものが好ましい。

また、非水系電解液に使用される有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、スルホラン及びスルホラン誘導体等が好ましい。特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、アセトニトリル、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

本発明の電気二重層キャパシタの形状としては、一対の長尺状の電極体を長尺

状のセパレータを介して巻回し、非水系電解液を含浸させて有底円筒型のケースに収容してなる円筒型、及び矩形の電極体を正極体及び負極体としてセパレータを介して複数交互に積層し、非水系電解液を含浸させて有底角型ケースに収容してなる角型等が大容量が得られるので好ましい。

- 5 以下に、本発明の実施例（例1）及び比較例（例2、3）により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[例1]

- 溶剤紡糸レーヨンをCSF値が20m¹となるまで叩解し、これを用いて厚さ40μm、密度0.40g/cm³のセルロース紙を抄造した。破断強度は0.10 70kg/cm幅、空隙率は72%であった。

繊維径30μmのポリエステルモノフィラメントからなる目開き250メッシュ、厚さ47μm、開口率50%のポリエステルネットを上記セルロース紙に重ね、これを幅6.6cm、長さ13.6cmの長方形形状に打ち抜いてセパレータとした。

- 15 比表面積1800m²/gの高純度活性炭粉末80重量%、導電材としてカーボンブラック10重量%、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を、エタノールを滴下しつつ混練し、ロール圧延して厚さ140μmのシート電極を作製した。これを200℃で30分乾燥してエタノールを除去した後、リード引出部を有する厚さ40μmのアルミニウム箔集電体の幅6.20 cm、長さ13cmの部分の両面に導電性接着剤を用いて接合し、さらにロールプレスして厚さ330μmの、集電体と一体化された電極を作製し、正極及び負極とした。

- 25 上記正極18枚と上記負極18枚とを上記セパレータを介して交互に積層し、積層素子を得た。この素子を高さ15cm、幅7cm、厚さ2.2cmの有底角型アルミニウムケースに収容し、注液孔を有するアルミニウム上蓋に絶縁気密状に取り付けられた正極端子と負極端子にそれぞれの電極リードをまとめて超音波溶接した後、該上蓋を角型ケース開口部にはめ込み、周辺部をレーザー溶接して封口した。

- 30 次に、上蓋の注液孔を開けた状態で200℃で24時間真空乾燥処理した後、プロピレンカーボネートに1.5mol/lのトリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した溶液を電解液とし、上記注液孔より上記素

子に真空含浸させた後、注液孔に安全弁を装填して気密に封止し、電気二重層キャパシタセルを得た。

上記電気二重層キャパシタセルを用い、2.5Vにて30分間定電圧充電した後、300mAの定電流で1.0Vまで放電し、2.5Vから1.0Vまでの放電カーブの勾配から容量を求めた。また、放電初期の電圧低下より内部抵抗を算出した。さらに2.5Vで12時間定電圧充電した後、開路状態で放置し、72時間後の保持電圧を測定した。

また、電解液を素子に真空含浸させ終わってから、電気二重層キャパシタセルが上記容量となって一定となるまでの時間を測定し、これを電解液含浸時間とした。結果を表1に示す。

[例2（比較例）]

セパレータを例1で使用したセルロース紙1枚で構成し、電極体の枚数を正極、負極ともに23枚とした以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製した。このセルを用い、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

[例3（比較例）]

セパレータを例1で使用したセルロース紙2枚で構成した以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製した。このセルを用い、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

表1

	容量 (F)	抵抗 (mΩ)	電解液含浸 含浸時間	72時間後の 保持電圧 (V)
例1	1850	2.2	0.5分	2.45
例2	2380	1.7	6時間	0.17
例3	1850	2.3	30分	1.51

20 産業上の利用可能性

本発明によれば、内部抵抗が低く、自己放電が少なくて電圧保持性に優れ、容量密度が高い電気二重層キャパシタが得られる。また、本発明の電気二重層キャパシタは高密度に電極とセパレータが積層して配置された構造を有していても、製造時の電解液の吸液性に優れているため、生産性が高い。

さらに、本発明におけるセパレータは高強度であるため、巻回するにも充分な

強度を有しており、巻回型の電気二重層キャパシタも容易に作製できる。本発明による電気二重層キャパシタは、特に放電容量が50～20000F、又は放電電流が1～1000Aの大容量、大電流向けの巻回型及び積層型電気二重層キャパシタに好適である。

請求の範囲

1. 炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、
5 厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ開口率 $30 \sim 80\%$ かつ目開き $50 \sim 350$ メッシュのネット状のスペーサと、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。
2. 前記ネット状のスペーサは、ポリエステル、ポリイミド、含フッ素ポリオレ
10 フィン又はポリフェニレンサルファイドの繊維からなるネットである特許請求の範囲1に記載の電気二重層キャパシタ。
3. 前記ネット状のスペーサは、繊維径 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の繊維からなるネットである特許請求の範囲1又は2に記載の電気二重層キャパシタ。
4. 炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータは、厚さ $10 \sim 100 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 90\%$ のシートと、
15 平均粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒子から形成される厚さ $10 \sim 80 \mu\text{m}$ かつ空隙率 $50 \sim 85\%$ のスペーサ層と、を重ねてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。
5. 前記シートは、セルロース紙からなる特許請求の範囲1、2、3又は4に記
20 載の電気二重層キャパシタ。
6. 前記セルロース紙は、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を50重量%以上含んで抄造されてなる紙である特許請求の範囲5に記載の電気二重層キャパシタ。
7. 炭素質電極が比表面積 $100 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素材料と有機バインダーからなる特許請求の範囲1、2、3、4、5又は6に記載の電気二重層キャパシタ。
25
8. 非水系電解液は、溶質が $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ （ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基である）で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 AsF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 又は ClO_4^- のアニオンとからなる塩であり、溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート
30

、ジエチルカーボネット、メチルエチルカーボネット、アセトニトリル、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上である特許請求の範囲1、2、3、4、5、6又は7に記載の電気二重層キャパシタ。

要約書

内部抵抗が低く、単位体積あたりの容量が大きく電圧保持性に優れる電気二重層キャパシタを提供する。

- 炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置した非水系電気二重層キャパシタにおいて、セパレータとして、厚さが $10 \sim 100 \mu m$ かつ空隙率が $50 \sim 90\%$ のシートと厚さが $10 \sim 100 \mu m$ かつ開口率が $30 \sim 85\%$ かつ目開きが $50 \sim 350$ メッシュのネット状のスペーサとを重ねて使用する。
- 5